

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-164309

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14

(21)Application number : 2000-357796

(71)Applicant : NEC CORP
TOKYO MAGNETIC PRINTING CO
LTD

(22)Date of filing : 24.11.2000

(72)Inventor : TSUCHIYA YASUAKI
WAKE TOMOKO
ITAKURA TETSUYUKI
SAKURAI SHIN
AOYANAGI KENICHI**(54) SLURRY FOR CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit dishing and erosion generated in the chemical-mechanical polishing(CMP) of a copper-based metal film, when an embedded wiring of the copper-based metal film is formed on a barrier metal film of a tantalum-based metal.

SOLUTION: This slurry for polishing is used for carrying out chemical-mechanical polishing (CMP). In this case, the slurry for polishing contains at least a polishing abrasive, an oxidizer, and a basic amino acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-164309 ✓

(P2002-164309A)

(43) 公開日 平成14年6月7日 (2002.6.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

H 0 1 L 21/304

6 2 2

H 0 1 L 21/304

6 2 2 D 3 C 0 5 8

6 2 2 X

B 2 4 B 37/00

B 2 4 B 37/00

H

C 0 9 K 3/14

5 5 0

C 0 9 K 3/14

5 5 0 C

5 5 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-357796 (P2000-357796)

(22) 出願日 平成12年11月24日 (2000.11.24)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 390027443

東京磁気印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 土屋 泰章

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学的機械的研磨用スラリー

(57) 【要約】

【課題】 タンタル系金属のバリア金属膜上に、銅系金属の埋め込み配線を形成する場合において、銅系金属膜の化学的機械的研磨 (CMP) 時に発生するディッシング及びエロージョンを抑制する。

【解決手段】 少なくとも、研磨砥粒、酸化剤および塩基性アミノ酸類を含有する研磨用スラリーを用いて、CMPを行う。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 タンタル系金属膜上に形成された銅系金属膜を研磨するための化学的機械的研磨用スラリーであって、研磨砥粒、酸化剤および塩基性アミノ酸類を含有することを特徴とする化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 2】 前記塩基性アミノ酸類は α -アミノ酸であり、側鎖は以下の一般式 (1)、(2) 及び (3) で示される群から選ばれる 1 つ以上の構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の化学的機械的研磨用スラリー。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、独立に水素または炭素数 1 以上 18 以下の炭化水素基を示す。)

【請求項 3】 前記塩基性アミノ酸類は α -アミノ酸であり、側鎖の電離指数 (pK_R) は 10 以上 15 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 4】 前記塩基性アミノ酸類として、アルギニン、アルギニン誘導体、リシン、リシン誘導体、ヒスチジン及びヒスチジン誘導体からなる群より選ばれる 1 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 5】 前記塩基性アミノ酸類の含有量は、化学的機械的研磨用スラリー全体に対して 0.01 質量% 以上 10 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 6】 化学的機械的研磨用スラリー全体に対して、0.01 質量% 以上 5 質量% 以下の有機酸を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 7】 pH が 3 以上 9 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 8】 前記研磨砥粒はシリカ研磨材であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置の製造に用いられる化学的機械的研磨用スラリーに関し、より詳しくは、バリア金属膜材料としてタンタル系金属を用いた埋め込み金属配線の形成に好適な化学的機械的研磨用スラリーに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、微細化・高密度化が加速する ULSI 等の半導体集積回路の形成において、銅は、エレクトロマイグレーション耐性に優れ且つ低抵抗であるため、非常に有用な電氣的接続材料として着目されてい

る。

【0003】 現在、銅を用いた配線の形成は、ドライエッチングによるパターンニングが困難である等の問題から次のようにして形成される。すなわち、絶縁膜に溝や接続孔等の凹部を形成し、バリア金属膜を形成した後に、その凹部を埋め込むように銅膜をメッキ法により成膜し、その後、化学的機械的研磨（以下「CMP」という）法によって凹部以外の絶縁膜表面が完全に露出するまで研磨して表面を平坦化し、凹部に銅が埋め込まれた埋め込み銅配線やビアプラグ、コンタクトプラグ等の電氣的接続部を形成している。

【0004】 以下、図 1 を用いて、埋め込み銅配線を形成する方法について説明する。

【0005】 まず、半導体素子が形成されたシリコン基板（図示せず）上に、下層配線（図示せず）を有する絶縁膜からなる下層配線層 1 が形成され、図 1 (a) に示すように、この上にシリコン窒化膜 2 及びシリコン酸化膜 3 をこの順で形成し、次いでシリコン酸化膜 3 に、配線パターン形状を有しシリコン窒化膜 2 に達する凹部を形成する。

【0006】 次に、図 1 (b) に示すように、バリア金属膜 4 をスパッタリング法により形成する。次いで、この上に、メッキ法により銅膜 5 を凹部が埋め込まれるように全面に形成する。

【0007】 その後、図 1 (c) に示すように、CMP により銅膜 5 を研磨して基板表面を平坦化する。続いて、図 1 (d) に示すように、シリコン酸化膜 3 上の金属が完全に除去されるまで CMP による研磨を継続する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 このような埋め込み銅配線の形成においては、銅の絶縁膜中への拡散防止等のために下地膜としてバリア金属膜が形成される。しかし、バリア金属膜材料として Ta や TaN 等のタンタル系金属を用いた場合、Ta や TaN は化学的に非常に安定であるため、従来の研磨用スラリーでは、Ta や TaN からなるバリア金属膜の研磨速度は、銅膜の研磨速度に対して小さくなるという問題がある。すなわち、従来の研磨用スラリーを用いた CMP によって埋め込み銅配線等の形成を行うと、銅膜とバリア金属膜間の研磨速度差が大きいため、ディッシングやエロージョンが発生する。

【0009】 ディッシングとは、図 2 に示すように、凹部内の銅が過剰に研磨されてしまい、基板上の絶縁膜平面に対して凹部内の銅膜の中央部が窪んだ状態になることをいう。従来の研磨用スラリーでは、バリア金属膜の研磨速度が小さいため、絶縁膜（シリコン酸化膜 3）上のバリア金属膜 4 を完全に除去するためには研磨時間を十分にとらなければならない。しかし、バリア金属膜 4 の研磨速度に対して銅膜 5 の研磨速度が大きいため、銅

膜が過剰に研磨されてしまい、その結果、このようなディッシングが生じる。

【0010】一方、エロージョンとは、図1(d)に示すように、配線密集領域の研磨が、配線孤立領域などの配線密度の低い領域に比べて過剰に研磨が進行し、配線密集領域の表面が他の領域より窪んでしまう状態をいう。銅膜5の埋め込み部が多く存在する配線密集領域と銅膜5の埋め込み部があまり存在しない配線孤立領域とが無配線領域などによりウェハ内で大きく隔てられている場合、バリア金属膜4やシリコン酸化膜3(絶縁膜)より銅膜5の研磨が速く進行すると、配線密集領域では、配線孤立領域に比べてバリア金属膜4やシリコン酸化膜3に加わる研磨パッド圧力が相対的に高くなる。その結果、バリア金属膜4露出後のCMP工程(図1(c)以降の工程)では、配線密集領域と配線孤立領域とではCMPによる研磨速度が異なるようになり、配線密集領域の絶縁膜が過剰に研磨され、エロージョンが発生する。

【0011】上述のように半導体装置の電気的接続部の形成工程において、ディッシングが発生すると、配線抵抗や接続抵抗が増加したり、また、エレクトロマイグレーションが起きやすくなるため素子の信頼性が低下する。また、エロージョンが発生すると、基板表面の平坦性が悪化し、多層構造においてはより一層顕著となるため、配線抵抗の増大やバラツキが発生するという問題が起きる。

【0012】これらの問題を解決するために、従来、種々の検討がなされてきた。

【0013】例えば、特開平11-238709号公報には、研磨用スラリーにベンゾトリアゾールあるいはその誘導体を含有させ、銅の表面に保護膜を形成することによって、CMP工程におけるディッシングを防止することが記載されている。

【0014】また、特開平10-44047号公報には、酢酸等の特定の有機酸を含有する研磨用スラリーを用いてCMPを行うと、配線用のアルミニウム層とシリコン酸化物との研磨速度の差が大きくなるとともに、バリア金属膜用のチタン膜の除去速度を高められることが記載されている。

【0015】更に、特開平10-46140号公報には、リンゴ酸等の特定のカルボン酸、酸化剤及び水を含み、アルカリによりpHが5~9に調整されてなることを特徴とする化学的機械研磨用組成物を用いれば、研磨速度を向上でき、腐食痕に伴うディッシングの発生を抑制できることが記載されている。

【0016】しかしながら、CMPにより、タンタル系のバリア金属膜を有する埋め込み銅配線を形成する際に、これらの公報に記載される研磨用スラリーを用いたとしても、依然、ディッシング及びエロージョンを十分抑制できない場合があった。

【0017】一方、研磨用スラリーの性能を向上するために、アミノ酸を添加することが検討されてきた。

【0018】例えば、特開平8-83780号公報には、銅等の金属を主成分とする材料のエッチング剤としてアミノ酸を使用し、ディッシングを抑制することが記載されており、アミノ酸として中性アミノ酸であるグリシンが例示されている。

【0019】また、特開平11-21546号公報には、ベンゾトリアゾール等の膜生成剤により形成された不動態層を攪乱する錯生成剤として、アミノ酸を添加することが記載されており、実施例の欄において中性アミノ酸であるグリシンが記載されている。

【0020】更に、特開平7-216345号公報にも、研磨用組成物に添加する有機酸として、アミノ酸類が例示されており、アミノ酸の具体例としては、中性アミノ酸であるグリシンと、酸性アミノ酸であるグルタミン酸とが挙げられている。

【0021】加えて、特開2000-109799号公報には、窒化珪素等のストップ膜上に形成された酸化珪素膜の研磨を念頭に、生分解性の添加剤として、ポリアミノ酸を使用することが記載されており、ポリアミノ酸のモノマーとして、アルギニン、ヒスチジン及びリシン等の塩基性アミノ酸が例示されている。なお、当該公報においては、モノマーであるアミノ酸を添加することは記載されていない。

【0022】以上に説明したように、これらの公報にはアミノ酸およびペプチドを使用することが記載されている。しかしながら、特に塩基性のアミノ酸を使用することは記載されておらず、当該公報に記載される研磨用スラリーを用いたとしても、埋め込み銅配線部におけるディッシング及びエロージョンを十分抑制できない場合があった。

【0023】なお、特開平4-108887号公報には、研磨剤組成物にアミノ酸類を添加することが記載されており、アミノ酸類として、中性アミノ酸、酸性アミノ酸および塩基性アミノ酸が記載されている。しかしながら、この記載は、具体的なアミノ酸を例示したと言うよりも、むしろアミノ酸を一般的に分類したに過ぎないものである。また、当該公報において、アミノ酸の具体例としては、グリシン、アラニン及びアミノカプロン酸等の中性アミノ酸と、アスパラギン酸およびグルタミン酸等の酸性アミノ酸とが挙げられているのみで、塩基性アミノ酸は例示されていない。更に、実施例においても、グリシンが使用されているのみである。加えて、当該公報には、アミノ酸として、特に塩基性のものを用いることの利点は記載されておらず、塩基性アミノ酸を使用することにより、タンタル系バリア金属膜の研磨速度を低減し、埋め込み銅配線部においてディッシングやエロージョンを抑制することを示唆する記載もない。

【0024】以上の様に、半導体装置の製造において良

5

好なCMPを実現するために、アミノ酸を添加する提案は多数なされているものの、アミノ酸としては中性および酸性のものが一般的であり、塩基性アミノ酸が添加された研磨用スラリーは見受けられない。このため、タンタル系バリア金属膜の研磨速度を低減し、埋め込み銅配線部において、ディッシング及びエロージョンの両者を十分に抑制できない場合があった。

【0025】そこで本発明の目的は、バリア金属膜としてタンタル系金属膜を用いた銅の埋め込み配線の形成において、CMPにおけるディッシング及びエロージョンの両者を抑制し、配線抵抗のパラツキが小さい埋め込み配線の形成を可能とする化学的機械的研磨用スラリーを提供することである。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明は、タンタル系金属膜上に形成された銅系金属膜を研磨するための化学的機械的研磨用スラリーであって、研磨砥粒、酸化剤および塩基性アミノ酸類を含有することを特徴とする化学的機械的研磨用スラリーに関する。

【0027】なお、本発明において銅系金属とは銅または銅を主成分とする合金を言い、タンタル系金属とはタンタル(Ta)または窒化タンタル(TaN)を言う。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0029】本発明においては、研磨用スラリーにアミノ酸類として塩基性のものを添加する。この様な研磨用スラリーを用いてCMPを行った場合、特にタンタル系金属膜の研磨速度が低下する。

【0030】即ち、前述の図1(b)に示すように、凹部が形成された絶縁膜3上にバリア金属膜4を形成し、この凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜5を形成した基板表面を、本発明の研磨用スラリーを用いてCMPすれば、図3(a)に示すように、タンタル系金属からなるバリア金属膜4が、銅系金属膜の研磨における実質的な停止膜として機能するため、ディッシング及びエロージョンを防止できる。

【0031】なお、タンタル系金属からなるバリア金属膜4でCMPを停止した後は、研磨用スラリーをタンタル系金属膜の研磨速度が比較的大きい研磨用スラリーに切替えてCMPを行うことにより、図3(b)に示すように、ディッシング及びエロージョンが抑制された銅系金属の埋め込み配線を形成することができる。

【0032】本発明で使用する塩基性アミノ酸類としては、分子に塩基性の特性を付与するアミノ基等の含窒素構造を側鎖に有する α -アミノ酸を使用することにより、特に高性能の研磨用スラリーを作製することができる。

【0033】この理由は明らかではないが、以下の様に、側鎖の構造に起因する部分と、 α -アミノ酸の構造

6

に起因する部分とがあると推察している。

【0034】側鎖の構造に起因する理由として、側鎖のアミノ基等の含窒素構造は、タンタル系金属膜と強く相互作用するためだと考えられる。このため、側鎖にアミノ基等を有するアミノ酸を研磨用スラリーに添加することにより、タンタル系金属膜の研磨速度を効果的に低減できる。

【0035】また、 α -アミノ酸の構造に起因する理由として、次のように考えている。即ち、 α -アミノ酸は、カルボキシル基と α -炭素に結合するアミノ基とが分子内共役酸塩基構造を取るため、双性イオンを形成する。この双性イオンは緩衝剤として機能するため、 α -アミノ酸を添加することにより、研磨用スラリーのpHの変動が抑制される。この結果、安定にCMPを行うことができる。

【0036】側鎖に存在する含窒素構造としては、 R^1R^2N- (R^1 及び R^2 は、独立に水素または炭素数1以上18以下の炭化水素基を示す。)で示される基を挙げることができる。この様な構造を側鎖に有する塩基性 α -アミノ酸としては、アルギニン及びリシン等を挙げることができる。

【0037】また、側鎖に存在する含窒素構造としては、 $-NR^3-$ (R^3 は、水素または炭素数1以上18以下の炭化水素基を示す。)で示される構造を挙げることができる。この様な構造を側鎖に有する塩基性 α -アミノ酸としては、アルギニン及びヒスチジン等を挙げることができる。

【0038】更に、側鎖に存在する含窒素構造としては、 $=NR^4$ (R^4 は、水素または炭素数1以上18以下の炭化水素基を示す。)で示される構造を挙げることができる。この様な構造を側鎖に有する塩基性 α -アミノ酸としては、アルギニン及びヒスチジン等を挙げることができる。

【0039】なお、上記の含窒素構造が複数存在する側鎖を有する塩基性 α -アミノ酸を使用することもできる。

【0040】また、塩基性 α -アミノ酸の側鎖の電離指数(pK_R)は、タンタル系金属膜との相互作用の指標となる。そして、タンタル系金属膜および塩基性 α -アミノ酸が十分に相互作用するためには、 pK_R が10以上があることが好ましく、11以上がより好ましい。また、上限としては、15以下が好ましく、14以下がより好ましい。例えば、アルギニン及びリシンの pK_R は、それぞれ13及び11である。なお、塩基性 α -アミノ酸の α -アミノ基に起因する pK は、一般に10未満であるので pK_R と区別できる。

【0041】更に、塩基性アミノ酸類としては、塩基性アミノ酸および塩基性アミノ酸誘導体を使用することができる。より具体的には、アルギニン、リシン、ヒスチジン等の塩基性アミノ酸；ジベンゾイルアルギニン、 α

ーカルボベンゾキシアルギニン、アルギニンメチルエステル、アルギニンエチルエステル、 α 、 ϵ ージベンゾイルリシン、 ϵ ーカルボベンゾキシリシン、 α 、 ϵ ージカルボベンゾキシリシン、リシンメチルエステル、リシンエチルエステル、ベンゾイルヒスチジン、ヒスチジンメチルエステル、ヒスチジンエチルエステル等の塩基性アミノ酸誘導体を使用することができる。

【0042】なお、これらの塩基性アミノ酸類は単独で、又は2種以上を混合して使用することができ、特に、アルギニン、アルギニン誘導体、リシン、リシン誘導体、ヒスチジン及びヒスチジン誘導体からなる群より選ばれる1種以上を使用することが好ましい。

【0043】中でも、水系溶媒への溶解度が高い等の理由から、塩基性アミノ酸が好ましく、特にタンタル系金属膜の研磨速度の低減効果が大きい等の理由から、アルギニンが好ましい。

【0044】また、塩基性アミノ酸類は、塩の状態または純粋な状態の何れでも使用することができる。塩基性アミノ酸類を塩の状態で研磨用スラリーに添加するか、純粋な状態で研磨用スラリーに添加するかは、所望とされる研磨用スラリーの組成に依存して決定される。即ち、研磨用スラリーに多量の難溶性アミノ酸類を添加する必要がある場合は、塩の状態で添加する。一般にアミノ酸類の塩は、純粋なアミノ酸類と比較して、水系溶媒への溶解特性に優れているからである。一方、研磨用スラリーに持込まれる塩の量を低減する必要がある場合は、純粋な塩基性アミノ酸類を添加する。ここで、塩基性アミノ酸類の塩としては、一塩酸塩、二塩酸塩、ピクリン酸塩、フラビアン酸塩等を使用することができる。

【0045】なお、アルギニン、リシン及びヒスチジンは、水系溶媒への溶解性に優れているため、普通、これらの塩を添加する必要はなく、純粋な状態で添加することが好ましい。

【0046】以上で説明した塩基性アミノ酸類は、タンタル系金属膜と強く相互作用するものと考えられる。このため、これらの塩基性アミノ酸類は、タンタル系金属膜の研磨表面と研磨砥粒との間に介在し、研磨表面の潤滑性を向上させるものと考えられる。結果として、本発明の研磨用スラリーを用いれば、研磨表面での研磨砥粒の滑りが大きくなり、研磨砥粒による機械的研磨の効果が低下するものと考えられる。

【0047】本来、タンタル系金属は化学的に安定であるため、タンタル系金属膜のCMPは化学的研磨の寄与が小さく機械的研磨が支配的である。よって、塩基性アミノ酸類を含有する本発明の研磨用スラリーによれば、タンタル系金属膜の機械的研磨が抑制され、すなわちタンタル系金属膜のCMP速度が低下する。一方、銅系金属膜のCMPにおいては、酸化剤による化学的研磨の寄与が大きいため銅系金属膜の研磨速度が低下しすぎることはない。

【0048】結果として、本発明の研磨用スラリーによれば、タンタル系金属膜の研磨速度を低下させるとともに、タンタル系金属膜と銅系金属膜の研磨速度差を大きくすることができる。このため、銅系金属膜の研磨において、タンタル系金属からなるバリア金属膜は停止膜（研磨ストッパー）としての機能が增大する。

【0049】なお、塩基性アミノ酸類の含有量は、タンタル系金属膜の研磨を抑制する点から、研磨用スラリー全体に対して0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。また、研磨用スラリーのpHが高くなりすぎることの抑制する点から、10質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。

【0050】本発明の研磨用スラリーに含有される研磨材としては、 α ーアルミナ、 θ ーアルミナ、 γ ーアルミナ、ヒュームドアルミナ等のアルミナ；ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ等のシリカ研磨材；チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、セリア、及びこれらの金属酸化物等の金属系研磨砥粒等を用いることができる。

【0051】なお、研磨用スラリー中の添加物の種類および量によっては、シリカ研磨材がゲル化する傾向の場合があるが、この様な場合においても、塩基性アミノ酸類は、支障なく使用することができるため好ましい。

【0052】シリカ研磨材としては、ヒュームドシリカやコロイダルシリカ等の二酸化ケイ素からなる砥粒を用いることができる。これらのシリカ研磨材は、種々の方法で製造される。例えば、ヒュームドシリカは、四塩化ケイ素を酸素と水素の火炎中で気相合成することにより製造される。また、コロイダルシリカは、ケイ酸化合物から不純物を除去して無水ケイ酸ゾルとし、これをコロイド化することによって製造される。更に、金属アルコキシドを液相で加水分解し焼成して製造されたシリカを使用することもできる。

【0053】これらの二酸化ケイ素からなる砥粒は、低価格であり、不純物としてNaを実質的に含まないので好ましい。研磨用スラリーがNaを含有すると、Naは基板の形成で多用されるSiと容易に反応するため、基板に付着および残留し、CMP工程後の洗浄工程においても、Naを除去することが困難となる場合があるからである。

【0054】研磨砥粒の含有量は、化学的機械的研磨用スラリー全体に対して1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、上限としては、30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。研磨用スラリーが2種類以上の研磨砥粒を含有する場合、各研磨砥粒の含有量の総和は、化学的機械的研磨用スラリー全体に対して1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、上限としては、30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

【0055】本発明の研磨用スラリーに含有される酸化剤としては、研磨精度や研磨能率を考慮して、水溶性の

酸化剤から選択して用いることができる。例えば、重金属イオンのコンタミネーションを起こさないものとして、 H_2O_2 、 Na_2O_2 、 Ba_2O_2 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C})_2\text{O}_2$ 等の過酸化物；次亜塩素酸（ HClO ）、過塩素酸、硝酸、オゾン水、過酢酸やニトロベンゼン等の有機過酸化物等を挙げることができる。なかでも、金属成分を含有せず、有害な複生成物を発生しない過酸化水素（ H_2O_2 ）が好ましい。

【0056】酸化剤の添加量は、十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。上限は、ディッシングの抑制や研磨速度を適度な値に調整する点から、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。なお、過酸化水素のように比較的経時的に劣化しやすい酸化剤を用いる場合は、所定の濃度の酸化剤含有溶液と、この酸化剤含有溶液を添加することにより所定の研磨用スラリーとなるような組成物を別個に調整しておき、使用直前に両者を混合してもよい。

【0057】CMPで使用される研磨用スラリーには、酸化剤の酸化を促進し、また安定した研磨を行うために、プロトン供与剤としてカルボン酸やアミノ酸等の有機酸が一般に添加される。本発明においては、タンタル系金属膜の研磨抑制剤として塩基性アミノ酸類を添加するが、この塩基性アミノ酸類がプロトン供与剤としても機能する。しかしながら、塩基性アミノ酸類のプロトン供与効果が不十分である等の場合には、カルボン酸、中性アミノ酸、酸性アミノ酸等の有機酸を添加することができる。

【0058】カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アクリル酸、乳酸、コハク酸、ニコチン酸、これらの塩、及びこれらのカルボン酸の混合物などを挙げることができる。

【0059】中性および酸性アミノ酸は、塩基性アミノ酸類の場合と同様に、純粋な状態で添加される場合もあれば、塩および水和物の状態で添加される場合もある。例えば、グルタミン酸、グルタミン酸一塩酸塩、グルタミン酸ナトリウム一水和物、グルタミン、グルタチオン、グリシルグリシン、アラニン、 β -アラニン、 γ -アミノ酪酸、 ϵ -アミノカプロン酸、アスパラギン酸、アスパラギン酸一水和物、アスパラギン酸カリウム、アスパラギン酸カルシウム三水塩、トリプトファン、スレオニン、グリシン、シスチン、システイン、システイン塩酸塩一水和物、オキシプロリン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、オルチニン塩酸塩、フェニルアラニン、フェニルグリシン、プロリン、セリン、チロシン、バリン、これらアミノ酸の混合物等を添加することができる。

【0060】塩基性アミノ酸類以外の有機酸の含有量

は、プロトン供与剤としての十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。一方、塩基性アミノ酸類によるタンタル系金属膜の研磨抑制効果が阻害されないために、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。なお、研磨用スラリーが、塩基性アミノ酸類以外で複数の有機酸を含有する場合、上記含有量は、それぞれの有機酸の含有量の総和を意味する。

【0061】本発明の研磨用スラリーのpHは、塩基性アミノ酸類およびタンタル系金属膜との十分な相互作用を実現するために、pH3以上が好ましく、pH4以上がより好ましく、一方、pH9以下が好ましく、pH8以下がより好ましい。

【0062】研磨用スラリーのpH調整は、例えば、研磨用スラリーに、酸またはアルカリを直接添加して行うことができる。pH調整用の酸としては、硝酸、リン酸、硫酸等を使用することができる。pH調整用のアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；アンモニア；アミン等を使用することができる。

【0063】本発明の研磨用スラリーには、さらに酸化防止剤を添加することが好ましい。酸化防止剤の添加により、銅系金属膜の研磨速度の調整が容易となり、また、銅系金属膜の表面に被膜を形成することによりディッシングも抑制できる。従って、研磨用スラリーが塩基性アミノ酸類および酸化防止剤の両者を含有する場合、ディッシング及びエロージョンが、より効果的に抑制される。さらに、研磨用スラリーに塩基性アミノ酸類および酸化防止剤を添加することにより、タンタル系金属膜および銅系金属膜の研磨速度をそれぞれ調整することができ、銅系金属膜／タンタル系金属膜の研磨速度比をより広い範囲で制御可能となる。

【0064】酸化防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾフロキサソ、2, 1, 3-ベンゾチアゾール、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、カテコール、*o*-アミノフェノール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、メラミン、及びこれらの誘導体が挙げられる。

【0065】中でも、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、1, 2, 4-トリアゾール及び1, 2, 4-トリアゾール誘導体が好ましい。ベンゾトリアゾール誘導体としては、そのベンゼン環にヒドロキシ基、メトキシやエトキシ等のアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メチル基やエチル基、ブチル等のアルキル基、又は、フッ素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン置換基を有する置換ベンゾトリアゾールが挙げられる。ま

た、1, 2, 4-トリアゾール誘導体としては、その5員環に上記の置換基を有する置換1, 2, 4-トリアゾールが挙げられる。

【0066】このような酸化防止剤の含有量としては、十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全体量に対して0.0001質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましい。一方、適度な研磨速度に調整する点からは、5質量%以下が好ましく、2.5質量%以下がさらに好ましい。

【0067】本発明の研磨用スラリーには、その特性を損なわない範囲内で、広く一般に研磨用スラリーに添加されている緩衝剤や粘度調整剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

【0068】本発明の研磨用スラリーは、タンタル系金属膜の研磨速度が、好ましくは10nm/分以下、より好ましくは3nm/分以下となるように組成比を調整することが好ましい。また、本発明の研磨用スラリーは、銅系金属膜の研磨速度が、好ましくは300nm/分以上、より好ましくは400nm/分以上、好ましくは1500nm/分以下、より好ましくは1000nm/分以下となるように組成比を調整することが好ましい。

【0069】さらに、銅系金属膜の研磨速度とタンタル系金属膜の研磨速度の比(Cu/Ta研磨比)については、ウエーハ面内の銅系金属よりなる配線パターンに依存せず、銅系金属膜の均一なCMPを行う観点から、50/1以上が好ましく、100/1以上がより好ましい。

【0070】本発明の研磨用スラリーの製造方法としては、一般的な遊離砥粒の水系研磨スラリー組成物の製造方法が適用できる。すなわち、水系媒体に研磨粒子を適量混合し、必要に応じて分散剤を適量混合する。この状態では、研磨粒子は凝集状態で存在している。そこで、凝集した研磨粒子を所望の粒径を有する粒子とするため、研磨砥粒の分散を実施する。分散工程は、例えば超音波分散機、ビーズミル分散機、ニーダー分散機、ボールミル分散機などを用いて実施できる。

【0071】本発明の研磨用スラリーは、タンタル系金属膜がバリア金属膜として凹部を有する絶縁膜上に形成され、その上にこの凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜が形成された基板をCMPして、埋め込み配線やビアプラグ、コンタクトプラグ等の電気的接続部を形成する場合に最も効果的に用いられる。絶縁膜としては、シリコン酸化膜、BPSG膜、SOG膜等の絶縁膜が挙げられる。銅合金としては、銀、金、白金、チタン、タングステン又はアルミニウム等の金属を含有する銅を主成分とする合金を挙げることができる。

【0072】本発明の研磨用スラリーを用いたCMPは、一般的なCMP装置を用いて、例えば次のようにして行う。銅系金属膜が成膜されたウエーハは、スピンドルのウエーハキャリアに設置される。このウエーハの表

面を、回転プレート(定盤)上に貼り付けられた多孔性ウレタン等よりなる研磨パッドに接触させ、研磨用スラリー供給口から研磨用スラリーを研磨パッド表面に供給しながら、ウエーハと研磨パッドの両方を回転させて研磨する。必要により、パッドコンディショナーを研磨パッドの表面に接触させて、研磨パッド表面のコンディショニングを行う。

【0073】銅系金属膜が除去され、タンタル系金属膜が露出したことを検出することは、種々の方法により行うことができる。

【0074】そのような方法の第1の例として、銅系金属膜の研磨速度を予め測定しておき、所定の厚さの銅系金属膜を除去するのに必要な時間を算出し、CMP開始後算出された時間が経過した時点から所定の時間が経過後に、銅系金属膜のCMPを終了する。

【0075】第2の例として、本発明の研磨用スラリーを用いる場合、タンタル系金属膜は停止膜として機能するため、研磨速度を測定しながらCMPを行い、研磨速度が急激に低下し始めた時点から所定の時間が経過後に、CMPを終了する。

【0076】第3の例として、回転プレートの回転軸などに回転トルク計を設置しておき、回転軸に掛る回転トルクの変化を測定しながらCMPを行う。そして、銅系金属膜が除去されタンタル系金属膜が露出したことに伴う回転トルクの変化を検出した時点から所定の時間が経過後に、銅系金属膜のCMPを終了する。すなわち、銅系金属膜を研磨中は、回転トルクは安定しているが、タンタル系金属膜が露出した時点で、回転トルクが減少する。従って、回転トルクが減少し始めた時点から所定の時間が経過後に、CMPを終了する。

【0077】第4の例として、基板上の研磨表面に光を照射し、反射光を測定しながらCMPを行う。すなわち、銅系金属膜からタンタル系金属膜にCMPが進行すると、研磨表面に存在する金属が変化するため、反射光強度が変化する。従って、反射光強度が変化し始めた時点から所定の時間が経過後に、CMPを終了する。

【0078】タンタル系金属膜上に形成された銅系金属膜のCMPにおいて、本発明の研磨用スラリーを用いることにより、タンタル系金属膜の停止膜としての機能が増大する。このため、過剰な研磨操作を行った場合であっても、タンタル系金属膜が露出した時点以降のCMPの進行は抑制される。その結果、ディッシング及びエロージョンの発生が抑制されるため、基板表面の平坦性は良好となり、配線抵抗の増大やバラツキは抑制される。

【0079】銅系金属膜のCMP終了後は、研磨用スラリーを、銅系金属膜の研磨速度が比較的抑えられたスラリーに切替え、タンタル系金属膜をCMPする。このようなスラリーとして、塩基性アミノ酸類を含有しない研磨用スラリーを用いることができる。

【0080】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0081】(CMP試験) タンタル膜および銅膜が積層された基板は、以下のようにして作製した。すなわち、トランジスタ等の半導体素子が形成された6インチのウェハ(シリコン基板)上に(図示せず)、下層配線(図示せず)を有するシリコン酸化膜からなる下層配線層1を形成し、図1(a)に示すように、その上にシリコン窒化膜2を形成し、その上に厚さ500nm程度のシリコン酸化膜3を形成し、通常的光リソグラフィ工程及び反応性イオンエッチング工程によりシリコン酸化膜3をパターンニングして幅0.23~10μm、深さ500nmの配線用溝及び接続孔を形成した。次いで、図1(b)に示すように、スパッタリング法により厚さ50nmのTa膜4を形成し、引き続きスパッタリング法により50nm程度Cu膜を形成後、メッキ法により800nm程度銅膜5を形成した。

【0082】CMPは、スピードファム・アイペック社製SH-24型を使用して行った。研磨機の定盤には研磨パッド(ロデル・ニッタ社製IC 1400)を張り付けて使用した。研磨条件は、研磨荷重(研磨パッドの接触圧力): 27.6kPa、定盤回転数: 55rpm、キャリア回転数: 55rpm、スラリー研磨液供給量: 100ml/分とした。

【0083】タンタル膜および銅膜の研磨速度は以下のように測定した。ウェーハ上に一定間隔に並んだ4本の針状電極を直線上に置き、外側の2探針間に一定電流を流し、内側の2探針間に生じる電位差を測定して抵抗(R')を求め、更に補正係数RCF(Resistivity Correction Factor)を乗じて表面抵抗率(ρs')を求めた。また厚みがT(nm)と既知であるウェーハ膜の表面抵抗率(ρs)を求めた。ここで表面抵抗率は、厚みに反比例するため、表面抵抗率がρs'の時の厚みをdとするとd(nm) = (ρs × T) / ρs' が成り立ち、これより厚みdを算出することができ、更に研磨前後の膜厚変化量を研磨時間で割ることにより研磨速度を算出した。表面抵抗率の測定には、三菱化学社製四探針抵抗測定器(Lorest GP)を用いた。

【0084】(実施例1~7) 8質量%の住友化学工業社製θアルミナ(AKP-G008)と、7質量%の関東化学社製H₂O₂と、0.01~10質量%の関東化学社製アルギニンとを含有し、硝酸によりpHが7.0に調整された研磨用スラリーを作製した。なお、H₂O₂はCMP直前に添加した(実施例1~7)。

【0085】また、比較例1として、アルギニンを添加しないこと以外は実施例1~7と同様にして研磨用スラリーを調製した。

【0086】これらの研磨用スラリーを用いてCMP試験を行った。結果を表1に示す。表1から明らかなとお

り、アルギニンを添加することにより、タンタル膜の研磨速度を低下できた。さらに、研磨後の基板の状態を段差計により分析し、併せて基板の断面をSEMにより観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていることが分かった。

【0087】以上より、実施例1~7に示す研磨用スラリーを用いて銅膜を研磨した場合、下地のタンタル膜が停止膜として機能することが分かった。

【0088】(実施例8~10) 有機酸として、グリシン(実施例8)、クエン酸(実施例9)又はリンゴ酸(実施例10)を添加し、必要に応じてKOHによりpHを7.0に調整した以外は、実施例4と同様にして研磨用スラリーを調製した。

【0089】これらの研磨用スラリーを用いてCMP試験を行った。結果を表1に示す。表1から明らかなとおり、有機酸を添加した場合においても、アルギニンを添加することにより、タンタル膜の研磨速度を低下できた。更に、研磨後の基板の状態を段差計により分析し、併せて基板の断面をSEMにより観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていることが分かった。

【0090】(実施例11) 研磨砥粒としてアルミナの代わりに、トクヤマ社製ヒュームドシリカQS-9を使用した以外は、実施例9と同様にして研磨用スラリーを調製した。

【0091】なお、比較例2として、アルギニンを含まない以外は、実施例11と同様にして研磨用スラリーを調製した。

【0092】これらの研磨用スラリーを用いてCMP試験を行った。結果を表1に示す。表1より明らかなとおり、研磨砥粒がシリカの場合も、アルギニンを添加することにより、タンタル膜の研磨速度を低下できることが分かった。更に、研磨後の基板の状態を段差計により分析し、併せて基板の断面をSEMにより観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていることが分かった。

【0093】(実施例12及び13) 塩基性アミノ酸類としてアルギニンの代わりに、和光純薬工業社製ヒスチジン(実施例12)又は和光純薬工業社製リシン塩酸塩(実施例13)を使用した以外は、実施例4と同様にして研磨用スラリーを調製した。

【0094】これらの研磨用スラリーを用いてCMP試験を行った。結果を表1に示す。表1から明らかなとおり、アルギニン以外の塩基性アミノ酸類を用いた場合も、タンタル膜の研磨速度を低下できた。更に、研磨後の基板の状態を段差計により分析し、併せて基板の断面をSEMにより観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていることが分かった。

【0095】

【表1】

| | 研磨砥粒 (質量%) | 有機酸 (質量%) | 塩基性アミノ酸類 (質量%) | Ta研磨速度 (nm/分) |
|-----------|---------------|---------------|-------------------|------------------|
| 実施例 1 | アルミナ (8) | なし | アルギニン (0.01) | 11.98 |
| 実施例 2 | アルミナ (8) | なし | アルギニン (0.1) | 4.31 |
| 実施例 3 | アルミナ (8) | なし | アルギニン (0.5) | 2.03 |
| 実施例 4 | アルミナ (8) | なし | アルギニン (1.0) | 1.44 |
| 実施例 5 | アルミナ (8) | なし | アルギニン (2.0) | 0.99 |
| 実施例 6 | アルミナ (8) | なし | アルギニン (5.0) | 0.51 |
| 実施例 7 | アルミナ (8) | なし | アルギニン (10.0) | 0.22 |
| 実施例 8 | アルミナ (8) | グリシン (1.0) | アルギニン (1.0) | 1.22 |
| 実施例 9 | アルミナ (8) | クエン酸 (1.0) | アルギニン (1.0) | 1.75 |
| 実施例 10 | アルミナ (8) | リンゴ酸 (1.0) | アルギニン (1.0) | 1.53 |
| 実施例 11 | シリカ (8) | クエン酸 (1.0) | アルギニン (1.0) | 0.66 |
| 実施例 12 | アルミナ (8) | なし | ヒスチジン (1.0) | 2.41 |
| 実施例 13 | アルミナ (8) | なし | リシン (1.0) | 2.01 |
| 比較例 1 | アルミナ (8) | なし | なし | 17.8 |
| 比較例 2 | シリカ (8) | クエン酸 (1.0) | なし | 84.6 |

(実施例 14) 有機酸として 1.0 質量%のグリシンと、酸化防止剤として 0.01 質量%のベンゾトリアゾールとを添加した以外は、実施例 3 と同様にして研磨用スラリーを調製した。

【0096】なお、比較例 3 として、アルギニンを添加しないこと以外は、実施例 14 と同様にして研磨用スラリーを調製した。

【0097】これらの研磨用スラリーを用いて CMP 試験を行った。結果を表 2 に示す。表 2 から明らかなとおり、ベンゾトリアゾールを添加した場合においても、アルギニンを添加することにより、タンタル膜の研磨速度

を低下できた。また、アルギニンを添加しても、Cu の研磨速度は余り低下しないため、タンタル膜の研磨速度に対する銅膜の研磨速度の比を向上できた。すなわち、アルギニンを添加することにより、銅膜の研磨選択性が向上することが判った。更に、研磨後の基板の状態を段差計により分析し、併せて基板の断面を SEM により観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていることが分かった。

【0098】

【表 2】

| | 研磨砥粒 (質量%) | 有機酸 (質量%) | 塩基性アミノ酸類 (質量%) | Ta研磨速度 (nm/分) | Cu研磨速度 (nm/分) | Cu研磨速度/ Ta研磨速度 |
|-----------|---------------|---------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 実施例 14 | アルミナ (8) | グリシン (1.0) | アルギニン (0.5) | 2.12 | 705 | 332 |
| 比較例 3 | アルミナ (8) | グリシン (1.0) | なし ⁴⁰ | 17.9 | 920 | 51.4 |

【0099】

【発明の効果】以上の説明から明かなように本発明の研磨用スラリーによれば、タンタル系金属膜の研磨速度を低下させることができ、銅系金属膜に対する研磨速度差を大きくすることができるため、銅系金属膜の研磨におけるタンタル系金属膜の停止膜（研磨ストッパー）として機能が增大する。その結果、タンタル系金属をバリア金属膜とする銅系金属の埋め込み配線の形成におい

て、CMP によるディッシング及びエロージョンが抑制され、配線抵抗のパラツキの抑えられた銅系金属の埋め込み配線を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】従来の埋め込み銅配線の形成方法を説明するための工程断面図である。

【図 2】従来の化学的機械的研磨用スラリーを用いて銅配線を形成した場合の配線部の断面の形状を示す図であ

る。

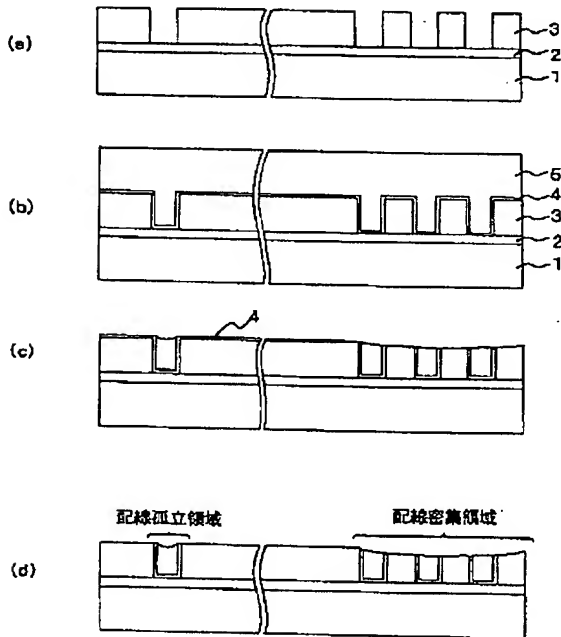
【図 3】本発明の研磨用スラリーを用いて埋め込み銅配線を形成する方法を説明するための工程断面図である。

【符号の説明】

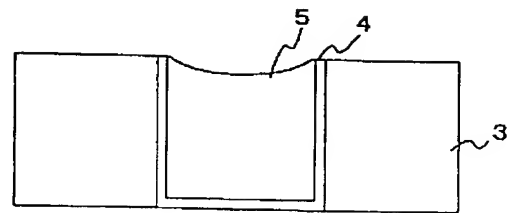
1 下層配線層

2 シリコン窒化膜
3 シリコン酸化膜
4 バリア金属膜
5 銅膜

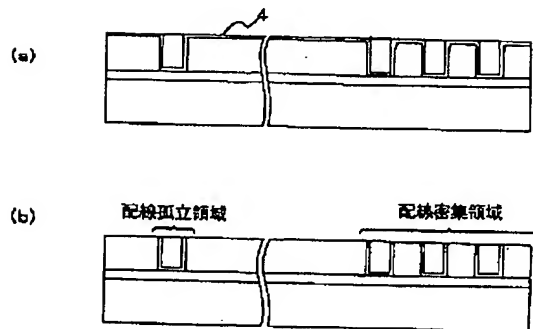
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 和氣 智子
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社社内

(72)発明者 板倉 哲之
東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会社内

(72)発明者 櫻井 伸
東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会社内

(72)発明者 青柳 健一
東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会社内

F ターム(参考) 3C058 CB02 CB10 DA02 DA12 DA17